

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-059638

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

---

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

C08G 18/65

C08G 18/82

---

(21)Application number : 2000-247025

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 16.08.2000

(72)Inventor : TAKATORI KATSUYUKI  
OKA MASASHI

---

(54) COATING MATERIAL FOR INK JET RECORDING PAPER AND INK JET RECORDING PAPER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording paper excellent in coating property, printing property and resistance to water of a printed image.

SOLUTION: The coating material for the ink jet recording paper comprises a cationic aqueous polyurethane obtained from a diisocyanate, a triisocyanate, a polyol, a cationic group introducing compound and a polyalkylene glycol monoalkyl ether.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.06.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

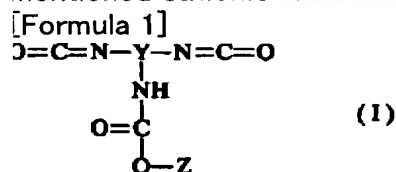
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

- [Claim(s)]
- [Claim 1] The coating ingredient for the ink jet recording papers which comes to contain the cation system aqueous polyurethane obtained from diisocyanate, tri-isocyanate, polyol, a cationic radical installation compound, and polyalkylene glycol monoalkyl ether.
- [Claim 2] The coating ingredient for the ink jet recording papers according to claim 1 which is what has the cationic radical which the above-mentioned cation system aqueous polyurethane contained the 3rd class amino group in the molecule, and the part or all was neutralized by the acid, or was formed into 4 class by the 4th class-ized agent.
- [Claim 3] The coating ingredient for the ink jet recording papers according to claim 1 or 2 whose above-mentioned cation system aqueous polyurethane is what is obtained by preparing the nonionic diisocyanate compound expressed with the following general formula (I) beforehand obtained from tri-isocyanate and the ethyleneoxide addition product of polyalkylene glycol monoalkyl ether, and subsequently making this nonionic diisocyanate compound, the above-mentioned diisocyanate, the above-mentioned polyol, and the above-mentioned cationic radical installation compound react.



- (Y expresses among a formula the radical guided from tri-isocyanate, and Z expresses the radical guided from polyalkylene glycol monoalkyl ether)
- [Claim 4] The coating ingredient for the ink jet recording papers according to claim 1, 2, or 3 the polyethylene-glycol monomethyl ether of molecular weight 400-4000 and whose above-mentioned cationic radical installation compound polyester polyol and the above-mentioned polyalkylene glycol monoalkyl ether are [ the above-mentioned diisocyanate / alicycle group diisocyanate and the above-mentioned tri-isocyanate ] N-alkyl dialkanolamine for the isocyanurate 3 quantification object of aliphatic series diisocyanate, and the above-mentioned polyol.
- [Claim 5] Ink jet detail paper using the coating ingredient for ink jet detail paper according to claim 1 to 4.
- [Claim 6] The ink jet recording paper according to claim 5 which has the coating layer which a base material becomes from a bulking agent and binder resin.

---

[Translation done.]

IPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the ink-jet detail paper excellent in the coating nature using the coating ingredient for ink-jet detail paper and this coating ingredient which come to contain the cation system aquosity polyurethane having specific nonionic hydrophilic-property structure and cation system hydrophilic-property structure in detail, printing nature, and the water resisting property of the printed image about the ink-jet detail paper using the coating ingredient for ink-jet detail paper and this coating ingredient which come to contain the cation system aquosity polyurethane which has specific structure.

[0002]

[Description of the Prior Art] In ink jet printing, coating the front face of paper with resin is known for improvement in printing nature, and the various ink jet recording papers coating was carried out [ the recording papers ] by aquosity polyurethane are proposed.

[0003] For example, in JP,8-118792,A, using for an ink acceptance layer the aquosity polyurethane which has a polyoxyethylene frame in a principal chain is proposed. Moreover, in JP,10-86505,A, JP,11-254809,A, JP,11-268406,A, and JP,2000-153667,A, it has polyether structure, and use of the cationic aquosity polyurethane obtained by whether an acid neutralizes the 3rd class amino group of a cation and 4 class being formed is indicated. Using together a cationic polymer and an anionic polymer is proposed by JP,9-221615,A. Furthermore, using hydrophilic resin together to Nonion system polyurethane resin is proposed by JP,9-175002,A.

[0004] However, with the ink jet recording paper in which coating was carried out by conventional aquosity polyurethane, coating nature and printing nature were bad and there was a problem which runs short of the water resisting properties of a printing image.

[0005] Therefore, the purpose of this invention is to offer the ink jet recording paper excellent in coating nature, printing nature, and the water resisting property of a printing image.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating examination wholeheartedly in view of the above-mentioned present condition, by using the coating ingredient for the ink jet recording papers which comes to contain the cation system aquosity polyurethane which has a nonionic hydrophilic group into the molecular structure, this invention persons did the knowledge of the ability to attain the above-mentioned purpose, and reached this invention.

[0007] This invention is made based on the above-mentioned knowledge, and offers the ink jet detail paper using the coating ingredient for ink jet detail paper which comes to contain the cation system aquosity polyurethane obtained from diisocyanate, tri-isocyanate, polyol, polyalkylene glycol monoalkyl ether, and a cationic radical installation compound, and this ingredient.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention which comes to have the above-mentioned summary is explained in full detail.

[0009] In the cation system aquosity polyurethane concerning this invention, aliphatic series, an alicycle group, and aromatic series poly isocyanate are mentioned as diisocyanate used, for example. Specifically Tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, Dodeca methylene di-isocyanate, trimethyl hexamethylene di-isocyanate, Isophorone diisocyanate, 1, 3-cyclohexylene diisocyanate, 1,4-cyclohexylenediisocyanate, dicyclohexylmethane diisocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, Xylylene diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, - diphenylmethane diisocyanate, and 4 and 4 '2, 4'-diphenylmethane diisocyanate, 2, 2'-diphenylmethane diisocyanate, 3, the 3'-dimethyl -4, 4'-biphenylene di-isocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, 1, and 5-tetrahydronaphthalene diisocyanate etc. is mentioned, and respectively independent -- or two or more sorts can be used, combining. Also in these diisocyanate, since the hydrolysis-proof nature at the time of making it aquosity polyurethane is excellent, an alicycle group's diisocyanate is desirable, and dicyclohexylmethane diisocyanate is more desirable.

[0010] In the cation system aqueous polyurethane concerning this invention, as tri-isocyanate used for example, triphenylmethane triisocyanate and 1-methyl benzene-3,4,6-triisocyanate, -- the carbodiimide 3 quantification object of the diisocyanate of the organic-functions isocyanate; above -- Denaturation objects, such as an isocyanurate 3 quantification object, a biuret denaturation 3 quantification object, and a trimethylol propane addition product, are mentioned, especially, since an isocyanurate 3 quantification object has the good water resisting property of an image, it is desirable, and since the isocyanurate 3 quantification object of aliphatic series does not color, it is more desirable.

[0011] When it is smaller than 0.01, it cannot carry out initial-complement installation of the nonionic hydrophilic group into polyurethane structure, and is that of \*\*, since the water resisting property of an image may get worse if the amelioration effectiveness about coating nature and printing nature may not be acquired and 1.0 is exceeded, as for the mole fraction (tri-isocyanate/diisocyanate) of above-mentioned diisocyanate and tri-isocyanate, 0.01-1.0 are desirable, and 0.05-0.5 are more desirable.

[0012] moreover -- the polyol used in the cation system aqueous polyurethane concerning this invention -- especially -- a limit -- not winning popularity -- the polyol of general common knowledge -- one sort -- or two or more sorts can be mixed and it can use. As this polyol, low-molecular polyol, polyether polyol, polybutadiene polyol, silicone polyol, the polyol that has an ester bond are mentioned.

[0013] As the above-mentioned low-molecular polyol, for example Ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 2-methyl-1,3-propanediol, 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol, 1,4-butanediol, Neopentyl glycol, the 3-methyl-2,4-pentanediol, 2,4-pentanediol, 1,5-pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, The 2-methyl-2,4-pentanediol, 2,4-diethyl-1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,7-heptane diol, 3,5-heptane diol, 1,8-octanediol, the 2-methyl-1,8-octanediol, 1,9-nonane diol, 1,10-Decanediol, a diethylene glycol, Aliphatic series diols, such as triethylene glycol, cyclohexane dimethanol, The alcohols more than trivalence, such as alicyclic diols, such as cyclohexane diol, trimethylolethane, trimethylol propane, hexitol, pentitols, a glycerol, pentaerythritol, and tetramethylol propane, are mentioned.

[0014] As polyether polyol, the ethyleneoxide of the above-mentioned low-molecular polyol and/or a propylene oxide addition product, a polytetramethylene glycol, etc. are mentioned, for example.

[0015] As silicone polyol, the end which has siloxane association is mentioned for the silicone oil of hydroxyl into a molecule.

[0016] As polyol which has an ester bond, polyester polyol, polyester polycarbonate polyol, polycarbonate polyol, etc. are mentioned.

[0017] Also in such polyols, since polyester polyol has coating nature and good printing nature, it is desirable.

[0018] As the above-mentioned polyester polyol, what is obtained by a direct esterification reaction and/or ester exchange reactions with an ester plasticity derivative, such as polyvalent carboxylic acid of an amount smaller than the stoichiometric quantities of the low-molecular polyhydric alcohol of instantiation and this polyhydric alcohol or its ester, an anhydride, and halide, is mentioned to the above. As polyvalent carboxylic acid or its ester plasticity derivative For example, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, A pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, 2-methyl succinic acid, 2-methyl adipic acid, 3-methyl adipic acid, 3-methyl pentane diacid, 2-methyl octanedioic acid, 3,8-dimethyl decanedioic acid, Aliphatic series dicarboxylic acid, such as 3,7-dimethyl decanedioic acid, hydrogenation dimer acid, and dimer acid Aromatic series dicarboxylic acid, such as a phthalic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, and naphthalene dicarboxylic acid Alicyclic dicarboxylic acid, such as cyclohexane dicarboxylic acid, trimellitic acid, Polyvalent carboxylic acid, such as tricarboxylic acid, such as a trimer of trimesic acid and a castor oil fatty acid, The acid anhydride of these polyvalent carboxylic acid, the chloride of this polyvalent carboxylic acid, The methyl ester of halide, such as a star's picture, and this polyvalent carboxylic acid, ethyl ester, Propyl ester, isopropyl ester, butylester, isobutyl ester, Lactone, such as low-grade ester, such as amyl ester, and gamma-caprolactone, delta-caprolactone, epsilon-caprolactone, a dimethyl-epsilon-caprolactone, delta-valerolactone, gamma-valerolactone, gamma-butyrolactone, is mentioned.

[0019] Moreover, in the cation system aqueous polyurethane concerning this invention, although the compound of general common knowledge which can introduce a cationic radical into polyurethane structure can be used for a cationic radical installation compound Since cationic radical installation is easy, N and N-dialkyl alkanolamines N-alkyl-N and N-dialkanolamine and thoria RUKANORU amines are desirable, and since control of the amount of cationic radical installation is easy, N-alkyl-N and N-dialkanolamine (it abbreviates to N-alkyl dialkanolamine hereafter) is more desirable. N-methyldiethanolamine, N-butyl diethanolamine, etc. are mentioned as this N-alkyl dialkanolamine.

[0020] In using the above-mentioned N-alkyl dialkanolamine The amount of installation of a cationic radical is controllable by the mole fraction (N-alkyl alkanolamine / polyol) of N-alkyl dialkanolamine and polyol. Since the distributed stability of the coating ingredient for the ink jet recording papers may fall if smaller than 0.5, coating nature may get worse about this, and the water resisting property of a printing image may get worse if larger than 20, 0.5-20 are desirable and 1.0-10 are more desirable.

[0021] In the cation system aqueous polyurethane concerning this invention, the polyalkylene glycol monoalkyl

other used reacts with an isocyanate radical, and makes a nonionic hydrophilic group introduce, and this invention carries out a coating ingredient pair for the ink jet recording papers, and it gives a good distributed condition and coating nature. As this polyalkylene glycol monoalkyl ether, the above-mentioned effectiveness is remarkable, and since it is still cheaper, the ethyleneoxide addition product of alcohol, or ethyleneoxide / propylene oxide addition product is desirable. As alcohol which constitutes this, a methanol, ethanol, propyl alcohol, isopropyl alcohol, butyl alcohol, isobutyl alcohol, secondary butyl alcohol, tertiary butyl alcohol, amyl alcohol, octyl alcohol, lauryl alcohol, stearyl alcohol, etc. are mentioned. Since distributed stability may be insufficient if smaller than 100, and coating nature may get worse if larger than 4000, as for the molecular weight of these polyalkylene glycol monoalkyl ether, 400-4000 are desirable.

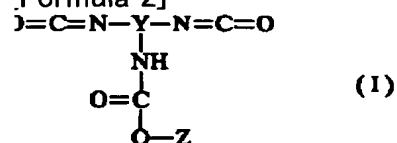
[0022] When it is smaller than 0.01 to diisocyanate 1.0 at a mole ratio, it cannot carry out initial-complement installation of the nonionic hydrophilic group into polyurethane structure, and is that of \*\*, when the improvement effect about coating nature and printing nature may not be acquired and 1.0 is exceeded, since the water resisting property of an image may get worse or gelation takes place and coating nature worsens, as for the amount of the above-mentioned polyalkylene glycol used, 0.01-1.0 are desirable, and 0.05-0.5 are more desirable [the amount].

[0023] The isocyanate radical and polyol of the diisocyanate and tri-isocyanate of the above-mentioned raw material which are used in the cation system aqueous polyurethane concerning this invention, The mole fraction (isocyanate/active hydrogen) of a cationic radical installation compound, polyalkylene glycol monoalkyl ether, and the active hydrogen radical of the chain elongation agent used if needed If fewer than 0.5, superfluous polyol etc. will remain and the water resisting property of an image may get worse. Since an urea bond will occur so much and printing nature and coating nature may get worse when water is added if larger than 5.0, 0.5-5.0 are desirable, and 1.0-3.0 are more desirable.

[0024] In the cation system aqueous polyurethane in this invention, the well-known approach can be used about the manufacturing method. About an urethane-ized reaction, for example, diisocyanate, tri-isocyanate, The package reacting method to which polyol, polyalkylene glycol monoalkyl ether, and a cationic radical installation compound are made to react by package may be used. Moreover, the nonionic diisocyanate compound expressed with the following general formula (I) beforehand obtained from tri-isocyanate and the ethyleneoxide addition product of polyalkylene glycol monoalkyl ether is prepared. Subsequently, the consecutive reaction method to which this nonionic diisocyanate compound, diisocyanate, polyol, and a cationic radical installation compound are made to react may be used. Since control of a presentation and physical properties is easy for the latter approach, it is desirable.

[0025]

[Formula 2]



[Y expresses among a formula the radical guided from tri-isocyanate, and Z expresses the radical guided from polyalkylene glycol monoalkyl ether)

[0026] Moreover, about aqueous-izing, it is desirable to use the prepolymer method which carries out the above-mentioned reaction to a reaction in a solvent with large inactive and compatibility with water, makes it a prepolymer, neutralizes a prepolymer with a neutralizer, subsequently mixes with the chain elongation agent used water and if needed, and is made into cation system aqueous polyurethane.

[0027] With inactive, an acetone, a methyl ethyl ketone, dioxane, a tetrahydrofuran, a N-methyl-2-pyrrolidone, etc. can be mentioned to the reaction used in order to manufacture the above-mentioned cation system aqueous polyurethane as a solvent with large compatibility with water, for example. 3 - 100 mass % is used to the total quantity of the above-mentioned raw material used in order that these solvents may usually manufacture a prepolymer. In these solvents, it is desirable about the solvent of 100 degrees C or less of boiling points to carry out reduced pressure distilling off after prepolymer composition.

[0028] Moreover, when molecular weight needs to be enlarged, the chain elongation agent of general common knowledge may be used for the cation system aqueous polyurethane in this invention. As this chain elongation agent, amines, such as the above-mentioned low-molecular-weight polyols, ethylenediamine, propylenediamine, a hexamethylenediamine, tolylenediamine, xylylene diamine, diamino diphenylmethane, diamino cyclohexyl methane, a piperazine, 2-methylpiperazine, isophorone diamine, a melamine, succinic-acid dihydrazide, adipic-acid dihydrazide, and phthalic-acid dihydrazide, etc. are mentioned, for example. Although the amount of these chain elongation agents used is based also on the molecular weight of the polyurethane resin made into the purpose, 0.5 - 10 mass % is usually used to a prepolymer.

[0029] As a neutralizer used in order to manufacture the above-mentioned drainage system urethane, the 4th class-ized agents, such as a dialkyl sulfuric acid besides epoxy compounds, such as inorganic acids, such as

organic sulfonic acids, such as organic carboxylic acids, such as formic acid, an acetic acid, a lactic acid, a succinic acid, a glutaric acid, and a citric acid, Para toluenesulfonic acid, and sulfonic-acid alkyl, a hydrochloric acid, a phosphoric acid, a nitric acid, and a sulfonic acid, and epihalohydrin, and alkyl halide, are mentioned to a cationic radical. Since it usually has a possibility that printing nature and the water resisting property of an image may fall, to one mol of cationic radicals when the amount of these neutralizers used has large excess and deficiency, its 0.8–1.2 mols are desirable.

[0030] thus, the obtained cation system aqueous polyurethane -- usually -- resin solid content -- one to 90 mass % -- it is adjusted so that it may become 5 – 80 mass % more preferably.

[0031] Although cation system aqueous polyurethane may be independently used for the coating ingredient for ink jet detail paper of this invention, in order to make balance of printing nature, a water resisting property, coating nature, etc. into what was more excellent, it can be blended with other drainage system resin. For example, various kinds of starches, hydroxyethyl cellulose, methyl cellulose, Cellulosics, such as a carboxymethyl cellulose, gelatin, casein, The polyvinyl alcohol and its derivative of whenever [ various molecular-weight and saponification ], A polyvinyl pyrrolidone, a styrene maleic anhydride copolymer, an ethylene-maleic-anhydride copolymer, Water soluble polymers, such as polyacrylamide and its derivative, and a polyethylene glycol, In a list, a styrene-butadiene copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, An acrylic ester-butadiene copolymer, polyvinyl acetate, polyurethane, Underwater distributed resin, such as latexes, such as polyacrylic ester, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-butadiene-acrylic copolymer, and a polyvinylidene chloride, is mentioned. The amount of these drainage system resin used is suitably chosen according to the purpose of the coating layer formed.

[0032] Moreover, what constructed the bridge with water-soluble amino resin, such as methylation melamine resin, the aziridine, the epoxy resin, the zinc complex, etc. is sufficient as the coating ingredient for ink jet detail paper of this invention. Moreover, as a condition of cation system aqueous polyurethane resin, what is necessary is just an emulsion, a suspension, colloidal dispersion liquid, a water solution, etc.

[0033] The ink jet detail paper of this invention has the primer layer prepared between the ink acceptance layer which holds ink on this base material, and a base material and an ink acceptance layer, and the overcoat layer prepared on an ink acceptance layer if needed, using paper, a sheet plastic, etc. as the base material. The coating layer which consists of the above-mentioned coating ingredient for the ink jet recording papers should just be used for at least one of the layers of these.

[0034] About the paper used as the above-mentioned base material, in order to mention the paper obtained from synthetic macromolecule fiber besides the pulp obtained from natural wood, a synthetic pulp, a glass fiber, etc. and to carry out paper making of these, it is desirable to carry out internal [ of the white pigments ]. As these white pigments, silicas, such as precipitated calcium carbonate, such as calcite, colloidal silica, a non-fixed form silica, and an amorphous silica, GCC acid calcium, a zeolite, a kaolin, clay, talc, the diatom earth, an aluminum hydroxide, a titanium dioxide, an organic pigment, etc. are mentioned.

[0035] Silicas, such as precipitated calcium carbonate, such as calcite, colloidal silica, a non-fixed form silica, and an amorphous silica, whiting, a zeolite, a kaolin, clay, talc, the diatom earth, an aluminum hydroxide, a titanium dioxide, Zeolex, a zinc oxide, a satin white, a hydrotalcite, sepiolite, a smectite, a magnesium silicate, a magnesium carbonate, a magnesium oxide, an organic pigment, etc. may be blended with the above-mentioned ink acceptance layer if needed. Moreover, the cation system aqueous polyurethane, the various above-mentioned water solubility, and the water-dispersion macromolecule concerning this invention can be used for this ink acceptance layer as a binder of these inorganic pigments and an organic pigment. The amount of the inorganic bulking agent used is usually the 5 – 100 mass section to the binder 100 mass section, and the amount of the organic bulking agent used is usually 0.1 – 10 mass section to the binder 100 mass section.

[0036] for the above-mentioned primer layer, it is [ for which printing nature, the water resisting property of a printing image, strike-through prevention of ink, etc. are given to the ink jet recording paper ] more desirable to come out and to prepare the primer layer in the ink jet recording paper of this invention. This primer layer is obtained because it carries out coating, using as a binder the drainage system resin of the above-mentioned instantiation applied to this invention in the inorganic pigment of the above-mentioned instantiation, and an organic pigment, such as cation system aqueous polyurethane and polyvinyl alcohol.

[0037] The above-mentioned overcoat layer consists of the cation system aqueous polyurethane concerning this invention, polyvinyl alcohol, aqueous urethane resin, polymer resin that comes to carry out the polymerization of the monomer which has an ethylene nature unsaturated bond, and two or more sorts may be mixed and you may use, and these are prepared, one sort or when gloss, a paper feed property, a surface-damage prevention property, etc. need to be given to the ink jet recording paper. The polymer constituent which comes to carry out the polymerization of the monomer (henceforth an ethylene nature monomer) which has especially an ethylene nature unsaturated bond is used suitably. As such a polymer For example, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, laurylacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, The acrylic ester whose alkyl group carbon numbers, such as glycidyl acrylate, are 1–18 pieces, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, The methacrylic ester whose alkyl group carbon numbers, such as 2-hydroxypropyl

methacrylate and glycidyl methacrylate, are 1-18 pieces, Styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, acrylonitrile, The polymer obtained by carrying out the polymerization of the ethylene nature monomers, such as a vinyl chloride, a vinylidene chloride, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, acrylamide, N-methylol acrylamide, ethylene, a butadiene, an acrylic acid, and a methacrylic acid, is mentioned. You may be the copolymer which used together two or more sorts of ethylene nature monomers, and these polymers or the permutation derivative of a copolymer is sufficient. Furthermore, the inorganic pigment of the above-mentioned instantiation may be included in the overcoat layer.

[0038] The ink acceptance layer in the ink jet detail paper of this invention, a primer layer, and an overcoat layer are usually 1-30g/m<sup>2</sup>. It is formed in the becoming amount of coating.

[0039] Moreover, in case paper making of the paper as a base material is carried out, the paper reinforcing agent which is an additive used if needed, a yield assistant, a humid paper reinforcing agent, a color, etc. can also be used together and used for the ink jet recording paper of this invention.

[0040] On the coating ingredient for ink jet detail paper and ink jet detail paper of this invention, in order to improve weatherability, an ultraviolet ray absorbent and a hindered amine light stabiliser may be added.

[0041] As the above-mentioned ultraviolet ray absorbent, for example 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, 2-hydroxy benzophenones; 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazols, such as 5 and 5'-methylenebis (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone), 2-(2'-hydroxy-3', 5'-JI tertiary butylphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-(2'-hydroxy-3'-tertiary butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-(2'-hydroxy-5'-third octyl phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3' and 5'-JIKUMIRU phenyl) benzotriazol, A 2 and 2'-methylenebis (4-third octyl-6-benzotriazoryl) phenol, 2-(2'-hydroxyphenyl) benzotriazols, such as 2-(2'-hydroxy-3'-tertiary butyl-5'-carboxyphenyl) benzotriazol; Phenyl salicylate, Resorcinol mono-benzoate, 2, 4-JI tertiary butylphenyl-3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxy benzoate, 2, the third amyl phenyl-3 of 4-JI, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxy benzoate, Benzoate; 2-ethyl-2'-ethoxy oxanilide, such as hexadecyl-3 and 5-JI tertiary butyl-4-hydroxy benzoate, Permutation oxanilide, such as 2-ethoxy-4'-dodecyl oxanilide; ethyl-alpha-cyano-beta and beta-diphenyl acrylate, Cyanoacrylate, such as methyl-2-cyano-3-methyl-3-(p-methoxyphenyl) acrylate; 2-(2-hydroxy-4-octoxy phenyl)-4, 6-bis(2, 4-JI tertiary butylphenyl)-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-4, 6-diphenyl-s-triazine, Thoria reel triazine, such as 2-(2-hydroxy-4-propoxy-5-methylphenyl)-4 and 6-bis(2, 4-JI tertiary butylphenyl)-s-triazine, is mentioned.

[0042] As the above-mentioned hindered amine light stabiliser, for example 1, a 6-bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl amino) hexane / dibromoethane polycondensation object, 1, a 6-bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl amino) hexane / 2, a 4-dichloro-6-morpholino-s-triazine polycondensation object, 2 1, a 6-bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl amino) hexane / 4 - Dichloro-6-third octyl amino-s-triazine polycondensation object, 1, 5, 8, 12-tetrakis [2 and 4-bis(N-butyl-N-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) amino)-s-triazine-6-IRU]-1, 5 and 8, a 12-tetraaza dodecane, 1, 5, 8, 12-tetrakis [2 and 4-bis(N-butyl-N-(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) amino)-s-triazine-6-IRU]-1, 5 and 8, a 12-tetraaza dodecane, 1, 6, 11-tris [2, a 4-bis(N-butyl-N-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) amino)-s-triazine-6-ylamino undecane, Hindered amine compounds, such as a 1, 6, 11-tris [2, and 4-bis(N-butyl-N-(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) amino)-s-triazine-6-ylamino undecane, are mentioned. Also in these hindered amine compounds, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl stearate, 1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl stearate, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl benzoate, bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, Bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacate, Tetrakis (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) butanetetracarboxylate, Tetrakis (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) butanetetracarboxylate, Bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) JI (tridecyl) - 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylate, Bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) JI (tridecyl) - 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylate, Bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl)-2-butyl-2-(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxybenzyl) malonate, Since the compound which has ester bonds, such as 1-(2-hydroxyethyl)-2, 2 and 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERIDI Norian / diethyl succinate polycondensation object, is excellent in compatibility with urethane resin, it is desirable.

[0043]

[Example] Hereafter, the example of manufacture, the example of comparison manufacture, an example, and the example of a comparison explain this invention to a detail further. However, this invention is not restricted at all by the following examples of manufacture, examples of comparison manufacture, examples, and examples of a comparison.

[0044] combination given in Tables 1-2 of the [example of manufacture] following -- the following procedures -- the object for examples -- cation system aquosity polyurethane No.1-No.17 were obtained.

[0045] (Procedure) Tri-isocyanate and the polyethylene-glycol monomethyl ether were made to react to a reaction flask at 90 degrees C under equimolecular amount preparation and a nitrogen air current for 2 hours, and the nonionic diisocyanate compound was obtained. A polyether, diisocyanate, and N-methyldiethanolamine were added to this and the acetic acid of N-methyldiethanolamine and this mol neutralized the prepolymer solution which was made to react for 2 hours and was obtained at 90 degrees C the bottom of a nitrogen air current, and among N-methyl pyrrolidone solvent. This solution was dropped at the 550 ppm \*\*\*\* agent

fluorochemical surfactant) water solution so that it might become solid content 30 mass %, and cation system aqueous polyurethane was manufactured.

[0046] About the cable address of the following front Naka, it is as follows.

DI; Hexamethylene di-isocyanate, HMDI; dicyclohexylmethane diisocyanate, (Diisocyanate) CHDI; 1,4-dicyclohexylenediisocyanate, IPDI; isophorone diisocyanate (alkylene glycol monoalkyl ether) MPEG; ethylene glycol nonomethyl ether (polyol) 1, 6HD; 1,6-hexanediol, NPG; Neopentyl glycol, AA; adipic acid, IPA; isophthalic acid, 1, 3 HD/AA/IPA; 1,6-hexanediol and adipic-acid:isophthalic acid = 1:1 polyester polyols, NPG/AA/IPA; -- neopentyl glycol and adipic-acid: -- the polyester polyol of isophthalic acid =1:1 -- 1, 6HD/AA; 1,6-hexanediol, the polyester polyol of an adipic acid, NPG/AA/; 1,6-hexanediol and the polyester polyol of an adipic acid, PEG; polyethylene glycol [0047]

[Table 1]

カチオン系水性ポリウレタン	DIイソシアレート (モル比)	MPEG分子量	ジイソシアレート (モル比)	ポリオール分子量 (モル比)	N-アザビシタリ-67シンのモル比	NCO/OH
No. 1	HDI イソシアレート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1, 6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 2	HDI イソシアレート (2.7)	1000	CHDI (10.8)	1, 6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 3	HDI イソシアレート (2.7)	1000	IPDI (10.8)	1, 6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 4	HDI カチオン系イソシアレート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1, 6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 5	HDI イソシアレート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1, 6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 6	HDI イソシアレート (2.7)	400	HMDI (10.8)	1, 6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 7	HDI イソシアレート (2.7)	2000	HMDI (10.8)	1, 6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 8	HDI イソシアレート (2.7)	4000	HMDI (10.8)	1, 6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 9	HDI イソシアレート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1, 6HD/AA/IPA 1750 (4.0)	5.0	1.5
No. 10	HDI イソシアレート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1, 6HD/AA/IPA 1750 (1.0)	8.0	1.5
No. 11	HDI イソシアレート (1.89)	1000	HMDI (7.56)	1, 6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.05
No. 12	HDI イソシアレート (5.4)	1000	HMDI (21.6)	1, 6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	3.0

[0048]

[Table 2]



カチオン性水性ポリウレタン	トリイソシアネート (モル比)	MPEG 分子量	ジイソシアネート (モル比)	ポリオール (モル比)	N-メチルジエタノールアミンのモル比	NCO/OH
No. 13	HDI イソシアネート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 1000 (2.0)	7.0	1.5
No. 14	HDI イソシアネート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 2000 (2.0)	7.0	1.5
No. 15	HDI イソシアネート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	NPG/AA/IPA 1500 (2.0)	7.0	1.5
No. 16	HDI イソシアネート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	NPG/AA 1500 (2.0)	7.0	1.5
No. 17	HDI イソシアネート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1,6HD/AA 1500 (2.0)	7.0	1.5

[0049] [Example of comparison manufacture] By combination of a publication, the cation system aqueous polyurethane comparison 1 for the examples of a comparison – the comparison 6 were obtained in the following procedures to the following table 3. In addition, comparisons 1-2 are equivalent to the thing excluding the nonionic hydrophilic group from the example of manufacture, and comparisons 3-6 use the polyether polyol equivalent to a nonionic hydrophilic group.

[0050] (Procedure) The acetic acid of N-methyldiethanolamine and this mol neutralized the prepolymer solution which diisocyanate, polyol, and N-methyldiethanolamine were made to react at 90 degrees C the bottom of a nitrogen air current, and among N-methyl pyrrolidone solvent for 2 hours, and was obtained. This solution was dropped at the 550 ppm \*\*\*\* agent (fluorochemical surfactant) water solution so that it might become solid content 30 mass %, and the cation system aqueous polyurethane of comparisons 1-6 was manufactured.

[0051]

[Table 3]

カチオン性水性ポリウレタン	ジイソシアネート (モル比)	ポリオール 分子量 (モル比)	ポリオール (モル比)	N-メチルジエタノールアミンのモル比	NCO/OH
比較 1	HMDI (13.5)	—	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
比較 2	HMDI (13.5)	—	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	3.0
比較 3	HMDI (13.5)	PEG 2000 (2.0)	—	7.0	1.5
比較 4	HMDI (13.5)	PEG 2000 (1.0)	1,6HD/AA/IPA 1750 (1.0)	7.0	1.5
比較 5	HMDI (13.5)	PEG 2000 (0.67)	1,6HD/AA/IPA 1750 (1.33)	7.0	1.5
比較 6	HMDI (13.5)	PEG 4000 (0.67)	1,6HD/AA/IPA 1750 (1.33)	7.0	1.5

[0052] After adding the polyvinyl alcohol 100 mass section and the amorphous silica (Mizukasil[ by Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd. ] P-78D) 30 mass section to Table 4 at the thing 100 mass section of a publication out of obtaining-by the [example 1] above cation system aqueous polyurethane, it dilutes with water and adjusts to solid content 10 mass %, and they are 10 g/m<sup>2</sup> at dry mass. Coating was carried out to the regular paper, the examination paper was created so that it might become, and the following evaluations were performed. A result is shown in Table 4.

[0053] (Evaluation 1) Coating nature made x that to which \*\* and viscosity cannot carry out coating of that from which O and viscosity are high and nonuniformity produced that to which coating nature at the time of carrying out coating was easily made as for uniform coating in hypoviscosity in the coating side extremely easily highly.

[0054] (Evaluation 2) Three colors of cyanogen, a Magenta, and yellow were respectively printed to the striped pattern of 3mm width of face using the ink jet printer (Epson MACHJET MJ-700V2C) about the examination paper which was able to carry out coating, and viewing estimated the printing nature of ink. Although it will become dirty slightly if a finger describes what does not become dirty at all immediately after O and printing even

f printing nature touches with a finger immediately after printing Since it hardly piled up with other printed matter or several minutes until dirt and a printing side dried, when the finger described the dry thing immediately after O and printing, practicality made x what ink flows during printing and does not bear a low thing by \*\* and poor desiccation of ink at practical use. Moreover, the water resisting property trickled waterdrop into the printed examination paper by the syringe on the boundary of the one-drop printing section and the non-printing section, and evaluated the blot of printing by viewing. The thing from which it became impossible to discriminate O and few things of a blot for a thing without a blot, and for \*\* and a striped pattern to discriminate O and the thing which can identify a striped pattern although it spreads was made into x.

[0055]

[Table 4]

	カation性水性 ボリウレン	評価（1） 塗工性	評価（2）	
			印刷性	耐水性
実施例 1-1	No. 1	○	◎	◎
実施例 1-2	No. 6	○	○	○
実施例 1-3	No. 7	○	◎	○
実施例 1-4	No. 8	○	○	○
実施例 1-5	No. 9	○	○	○
実施例 1-6	No. 10	○	○	○
実施例 1-7	No. 11	○	◎	○
実施例 1-8	No. 12	○	○	○
比較例 1-1	比較 1	○	×	×
比較例 1-1	比較 2	○	×	×

[0056] The polyvinyl alcohol 50 mass section, the calcium stearate 2 mass section, and the amorphous silica Mizukasil[ by Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd. ] P-78D) 100 mass section are added to the thing 100 mass section given in Table 5 out of obtaining-by the [example 2] above cation system aquosity polyurethane, and it dilutes with water, and adjusts to solid content 7 mass %, and they are 5 g/m2 at dry mass. The cast was carried out to coated paper so that it might become.

[0057] The coated paper used for the base material is the coating liquid for under coats which added the amorphous silica (Mizukasil[ by Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd. ] P-78D) 90 mass section, the precipitated-calcium-carbonate 10 mass section, the polyvinyl alcohol 20 mass section, the cationic resin (product made from Maureen Chemical industry: bitter taste tex FC-1) 10 mass section, and the sodium polyphosphate 0.5 mass section in the regular paper 10 g/m2 Coating was carried out so that it might become.

[0058] The obtained examination paper was evaluated like the example 1. A result is shown in Table 5.

[0059]

[Table 5]

	カation性水性 ボリウレン	評価（1） 塗工性	評価（2）	
			印刷性	耐水性
実施例 2-1	No. 1	○	◎	◎
実施例 2-2	No. 13	○	○	○
実施例 2-3	No. 14	○	◎	◎
実施例 2-4	No. 15	○	○	○
実施例 2-5	No. 16	○	○	○
実施例 2-6	No. 17	○	○	○
比較例 2-1	比較 1	○	×	×
比較例 2-2	比較 3	×	△	○
比較例 2-3	比較 4	△	△	△
比較例 2-4	比較 5	○	△	○
比較例 2-5	比較 6	△	△	△

[0060]

[Effect of the Invention] This invention can offer the ink jet recording paper excellent in coating nature, printing nature, and the water resisting property of a printing image.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-59638

(P2002-59638A)

(43)公開日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		C 0 8 G 18/65	Z 2 H 0 8 6
C 0 8 G 18/65		18/82	4 J 0 3 4
18/82		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-247025(P2000-247025)

(22)出願日 平成12年8月16日(2000.8.16)

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72)発明者 高取 克行

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地 旭電  
化工業株式会社内

(72)発明者 岡 正史

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地 旭電  
化工業株式会社内

(74)代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録紙用塗工材料及びインクジェット記録紙

(57)【要約】

【課題】 塗工性、印刷性、印刷画像の耐水性に優れた  
インクジェット記録紙を提供する。

【解決手段】 ジイソシアネート、トリイソシアネー  
ト、ポリオール、カチオン性基導入化合物及びポリアル  
キレングリコールモノアルキルエーテルから得られるカ  
チオン系水性ポリウレタンを含有してなるインクジェッ  
ト記録紙用塗工材料。

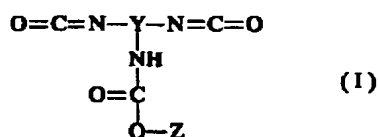
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジイソシアネート、トリイソシアネート、ポリオール、カチオン性基導入化合物及びポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルから得られるカチオン系水性ポリウレタンを含有してなるインクジェット記録紙用塗工材料。

【請求項2】 上記カチオン系水性ポリウレタンが、分子中に3級アミノ基を含有し、その一部又は全部が酸で中和されるか或いは4級化剤で4級化されたカチオン性基を有するものである請求項1記載のインクジェット記録紙用塗工材料。

【請求項3】 上記カチオン系水性ポリウレタンが、予めトリイソシアネートとポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキサイド付加物とから得られる下記一般式(1)で表されるノニオン性ジイソシアネート化合物を調製し、次いで該ノニオン性ジイソシアネート化合物、上記ジイソシアネート、上記ポリオール及び上記カチオン性基導入化合物を反応させることで得られるものである請求項1又は2に記載のインクジェット記録紙用塗工材料。

## 【化1】



(式中、Yは、トリイソシアネートから誘導される基を表し、Zは、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルから誘導される基を表す)

【請求項4】 上記ジイソシアネートが脂環族ジイソシアネート、上記トリイソシアネートが脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート三量化物、上記ポリオールがポリエステルポリオール、上記ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルが分子量400～4000のポリエチレングリコールモノメチルエーテル、上記カチオン性基導入化合物がN-アルキルジアルカノールアミンである請求項1、2又は3に記載のインクジェット記録紙用塗工材料。

【請求項5】 請求項1～4に記載のインクジェット記録紙用塗工材料を用いたインクジェット記録紙。

【請求項6】 基材が、充填剤とバインダー樹脂からなる塗工層を有する請求項5記載のインクジェット記録紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の構造を有するカチオン系水性ポリウレタンを含有してなるインクジェット記録紙用塗工材料及び該塗工材料を用いたインクジェット記録紙に関し、詳しくは、特定のノニオン性親水性構造とカチオン系親水性構造を併せ持つカチオン系

水性ポリウレタンを含有してなるインクジェット記録紙用塗工材料及び該塗工材料を用いた塗工性、印刷性、印刷された画像の耐水性に優れたインクジェット記録紙に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 インクジェット印刷では、印刷性の向上のために紙の表面を樹脂でコーティングすることが知られており、水性ポリウレタンにより塗工された種々のインクジェット記録紙が提案されている。

【0003】 例えば、特開平8-118792号公報では、主鎖にポリオキシエチレン骨格を有する水性ポリウレタンをインク受理層に用いることが提案されている。また、特開平10-86505号公報、特開平11-254809号公報、特開平11-268406号公報、特開2000-153667号公報には、ポリエーテル構造を有し、カチオン3級アミノ基を酸で中和するか4級化することで得られるカチオン性水性ポリウレタンの使用が記載されている。特開平9-221615号公報には、カチオン性ポリマー及びアニオン性ポリマーを併用することが提案されている。さらに、特開平9-175002号公報には、ノニオン系ポリウレタン樹脂に親水性樹脂を併用することが提案されている。

【0004】 しかし、従来の水性ポリウレタンにより塗工されたインクジェット記録紙では、塗工性、印刷性が悪く、印刷画像の耐水性が不足する問題があった。

【0005】 従って、本発明の目的は、塗工性、印刷性、印刷画像の耐水性に優れたインクジェット記録紙を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の現状に鑑み鋭意検討を重ねた結果、分子構造中にノニオン性親水基を有するカチオン系水性ポリウレタンを含有してなるインクジェット記録紙用塗工材料を使用することにより、上記目的を達成し得ることを知見し、本発明に到達した。

【0007】 本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、ジイソシアネート、トリイソシアネート、ポリオール、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル及びカチオン性基導入化合物から得られるカチオン系水性ポリウレタンを含有してなるインクジェット記録紙用塗工材料、及び該材料を用いたインクジェット記録紙を提供するものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下、上記要旨をもってなる本発明の実施の形態について詳述する。

【0009】 本発明に係るカチオン系水性ポリウレタンにおいて、使用されるジイソシアネートとしては、例えば、脂肪族、脂環族及び芳香族ポリイソシアネートが挙げられる。具体的には、テトラメチレンジイソシアネー

ト、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート等が挙げられ、それぞれ単独又は2種以上組み合わせ使用することができる。これらのジイソシアネートの中でも、水性ポリウレタンにした場合の耐加水分解性が優れるので脂環族のジイソシアネートが好ましく、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートがより好ましい。

【0010】本発明に係るカチオン系水性ポリウレタンにおいて、使用されるトリイソシアネートとしては、例えば、トリフェニルメタントリイソシアネート、1-メチルベンゾール-2, 4, 6-トリイソシアネート等の三官能イソシアネート；上記のジイソシアネートのカルボジイミド三量化物、イソシアヌレート三量化物、ピウレット変性三量化物、トリメチロールプロパン付加物等の変性物が挙げられ、中でもイソシアヌレート三量化物が、画像の耐水性が良好なので好ましく、脂肪族のイソシアヌレート三量化物が、着色しないのでより好ましい。

【0011】上記のジイソシアネートとトリイソシアネートのモル比率（トリイソシアネート/ジイソシアネート）は、0.01より小さいとポリウレタン構造中にノニオン性親水基を必要量導入できなくなるので、塗工性、印刷性についての改良効果が得られない場合があり、1.0を超えると画像の耐水性が悪化する場合があるので、0.01~1.0が好ましく、0.05~0.5がより好ましい。

【0012】また、本発明に係るカチオン系水性ポリウレタンにおいて、使用されるポリオールについては、特に制限を受けず、周知一般のポリオールを1種又は2種以上混合して用いることができる。該ポリオールとしては、低分子ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、シリコーンポリオール、エステル結合を有するポリオール等が挙げられる。

【0013】上記の低分子ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロ

パンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、3, 5-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族ジオール類、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール等の脂環式ジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキシトール類、ペンチトール類、グリセリン、ペンタエリスリトール、テトラメチロールプロパン等の三価以上のアルコール類が挙げられる。

【0014】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、上記の低分子ポリオールのエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイド付加物、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0015】シリコーンポリオールとしては、分子中に、シロキサン結合を有する末端がヒドロキシル基のシリコーンオイル類等が挙げられる。

【0016】エステル結合を有するポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

【0017】これらのポリオールの中でもポリエステルポリオールが、塗工性、印刷性が良好なので好ましい。

【0018】上記のポリエステルポリオールとしては、上記に例示の低分子多価アルコールと該多価アルコールの化学量論的量より少ない量の多価カルボン酸又はそのエステル、無水物、ハライド等のエステル形成性誘導体との直接エステル化反応及び/又はエステル交換反応により得られるものが挙げられる。多価カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸、水添ダイマー酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類、シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸類、トリメリト酸、トリメシン酸、ひまし油脂脂肪酸の三量体等のトリカルボン酸類等の多価カルボン酸、これらの多価カルボン酸の酸無水物、該多価カルボン酸のクロライド、ブロマイド等のハライド、該多価カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロ

ピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、アミルエステル等の低級エステルや、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\delta$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、ジメチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バネロラクトン、 $\gamma$ -バネロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

【0019】また、本発明に係るカチオン系水性ポリウレタンにおいて、カチオン性基導入化合物は、ポリウレタン構造中にカチオン性基を導入し得る周知一般の化合物を用いることができるが、カチオン性基導入が容易であるので、N、N-ジアルキルアルカノールアミン類、N-アルキル-N，N-ジアルカノールアミン類、トリアルカノールアミン類が好ましく、カチオン性基導入量の制御が容易なのでN-アルキル-N，N-ジアルカノールアミン（以下、N-アルキルジアルカノールアミンと略す）類がより好ましい。該N-アルキルジアルカノールアミンとしては、N-メチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。

【0020】上記のN-アルキルジアルカノールアミン類を用いる場合には、カチオン性基の導入量は、N-アルキルジアルカノールアミンとポリオール

（N-アルキルアルカノールアミン/ポリオール）により制御することができ、これについては、0.5より小さいとインクジェット記録紙用塗工材料の分散安定性が低下し、塗工性が悪化する場合があり、20より大きいと印刷画像の耐水性が悪化する場合があるので、0.5～20が好ましく、1.0～10がより好ましい。

【0021】本発明に係るカチオン系水性ポリウレタンにおいて、使用されるポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルは、イソシアネート基と反応してノニオン性の親水基を導入せしめるものであり、本発明のインクジェット記録紙用塗工材料に対して良好な分散状態及び塗工性を与えるものである。該ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、上記の効果が顕著であり、更には、安価であるのでアルコールのエチレンオキサイド付加物又はエチレンオキサイド/プロピレンオキサイド共付加物が好ましい。これを構成するアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第二ブチルアルコール、第三ブチルアルコール、アミルアルコール、オクチルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール等が挙げられる。これらのポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルの分子量は、400より小さいと分散安定性が不足する場合があり、また4000より大きいと塗工性が悪化する場合があるので、400～4000が好ましい。

【0022】上記のポリアルキレングリコールの使用量は、モル比でジイソシアネート1.0に対し0.01より小さいとポリウレタン構造中にノニオン性親水基を必

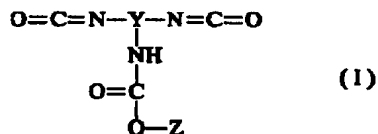
要量導入できなくなるので、塗工性、印刷性についての改善効果が得られない場合があり、1.0を超えるとゲル化が起こり塗工性が悪くなる或いは画像の耐水性が悪化する場合があるので、0.01～1.0が好ましく、0.05～0.5がより好ましい。

【0023】本発明に係るカチオン系水性ポリウレタンにおいて、使用される上記の原料のジイソシアネートとトリイソシアネートのイソシアネート基とポリオール、カチオン性基導入化合物、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル、必要に応じて使用される鎖延長剤の活性水素基のモル比率（イソシアネート/活性水素）は、0.5より少ないと過剰のポリオール等が残存することになり画像の耐水性が悪化する場合があり、5.0より大きいと水を加えたときに尿素結合が多量に発生することになり、印刷性、塗工性が悪化する場合があるので0.5～5.0が好ましく、1.0～3.0がより好ましい。

【0024】本発明におけるカチオン系水性ポリウレタンにおいて、その製造法については、周知の方法を用いることができる。例えば、ウレタン化反応については、ジイソシアネート、トリイソシアネート、ポリオール、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル及びカチオン性基導入化合物を一括で反応させる一括反応法を用いてもよく、また、予めトリイソシアネートとポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキサイド付加物とから得られる下記一般式（I）で表されるノニオン性ジイソシアネート化合物を調製し、次いで該ノニオン性ジイソシアネート化合物、ジイソシアネート、ポリオール、カチオン性基導入化合物を反応させる逐次反応法でもよい。後者の方法が、組成、物性の制御が容易であるので好ましい。

【0025】

【化2】



（式中、Yは、トリイソシアネートから誘導される基を表し、Zは、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルから誘導される基を表す）

【0026】また、水性化については、上記の反応を、反応に不活性、且つ水との親和性の大きい溶媒中で行いプレポリマーとし、次いで、プレポリマーを中和剤により中和し、水、必要に応じて用いられる鎖延長剤と混合してカチオン系水性ポリウレタンとするプレポリマー法を用いることが好ましい。

【0027】上記カチオン系水性ポリウレタンを製造するために使用される反応に不活性で、水との親和性の大きい溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケ

10

20

30

40

50

トン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン等を挙げることができる。これらの溶媒は、通常、プレポリマーを製造するために用いられる上記原料の合計量に対して、3~100質量%が用いられる。これら溶媒の中で、沸点100℃以下の溶媒についてはプレポリマー合成後、減圧留去することが好ましい。

【0028】また、本発明におけるカチオン系水性ポリウレタンには、分子量を大きくする必要がある場合には、周知一般の鎖延長剤を用いてもよい。該鎖延長剤としては、例えば、上記低分子量ポリオール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、イソホロンジアミン、メラミン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド等のアミン類等が挙げられる。これらの鎖延長剤の使用量は、目的とするポリウレタン樹脂の分子量にもよるが、通常は、プレポリマーに対して0.5~10質量%が用いられる。

【0029】上記水系ウレタンを製造するために使用される中和剤としては、カチオン性基に対して、蟻酸、酢酸、乳酸、コハク酸、グルタル酸、クエン酸等の有機カルボン酸、パラトルエンスルホン酸、スルホン酸アルキル等の有機スルホン酸、塩酸、リン酸、硝酸、スルホン酸等の無機酸、エピハロヒドリン等のエポキシ化合物の他、ジアルキル硫酸、ハロゲン化アルキル等の4級化剤が挙げられる。これらの中和剤の使用量は、通常、カチオン性基1モルに対して過不足が大きいと印刷性や画像の耐水性が低下する恐れがあるので0.8~1.2モルが好ましい。

【0030】このようにして得られたカチオン系水性ポリウレタンは、通常、樹脂固形分が1~90質量%、より好ましくは5~80質量%となるように調整される。

【0031】本発明のインクジェット記録紙用塗工材料は、カチオン系水性ポリウレタンを、単独で用いてもよいが、印刷性、耐水性、塗工性等のバランスをより優れたものにするために、他の水系樹脂と配合することができる。例えば、各種のデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ゼラチン、カゼイン、種々の分子量及びケン化度のポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド及びその誘導体、ポリエチレングリコール等の水溶性高分子、並びにスチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合

体、エチレン-ブタジエン-アクリル系共重合体、ポリ塩化ビニリデン等のラテックス等の水中分散型樹脂が挙げられる。これら水系樹脂の使用量は、形成される塗工層の目的に応じて適宜選択される。

【0032】また、本発明のインクジェット記録紙用塗工材料は、メチル化メラミン樹脂等の水溶性アミノ樹脂、アジリジン、エポキシ樹脂、亜鉛錯体等で架橋したものでよい。また、カチオン系水性ポリウレタン樹脂の状態としてはエマルジョン、サスペンション、コロイダル分散液、水溶液等であれば良い。

【0033】本発明のインクジェット記録紙とは、その基材として、紙やプラスチックシート等を用い、該基材上にインクを保持するインク受理層、基材とインク受理層の間に設けられるプライマー層、必要に応じてインク受理層の上に設けられるオーバーコート層を有するものである。上記のインクジェット記録紙用塗工材料からなる塗工層は、これらの層の少なくとも1つに用いられていなければならない。

【0034】上記の基材として用いられる紙については、天然木材から得られるパルプの他、合成高分子繊維、合成パルプ、ガラス繊維等から得られる紙等が挙げられ、これらを抄紙するには、白色顔料を内添することが好ましい。該白色顔料としては、カルサイト等の軽質炭酸カルシウム、コロイダルシリカ、無定型シリカ、非晶性シリカ等のシリカ類、重炭酸カルシウム、ゼオライト、カオリン、クレー、タルク、ケイソウ土、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、有機顔料等が挙げられる。

【0035】上記のインク受理層には、必要に応じてカルサイト等の軽質炭酸カルシウム、コロイダルシリカ、無定型シリカ、非晶性シリカ等のシリカ類、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、カオリン、クレー、タルク、ケイソウ土、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、ゼオレックス、酸化亜鉛、サチンホワイト、ハイドロタルサイト、セピオライト、スメクタイト、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、有機顔料等を配合してもよい。また、該インク受理層には、これら無機顔料及び有機顔料のバインダーとして、本発明に係るカチオン系水性ポリウレタン、上記の各種水溶性及び水分散性高分子を使用することができる。無機充填剤の使用量は、バインダー100質量部に対して、通常、5~100質量部であり、また有機充填剤の使用量は、バインダー100質量部に対して、通常、0.1~10質量部である。

【0036】上記のプライマー層は、インクジェット記録紙に、印刷性、印刷画像の耐水性、インクの裏抜け防止等を与えるで、本発明のインクジェット記録紙には、プライマー層が設けられている方が好ましい。該プライマー層は、上記例示の無機顔料、有機顔料を本発明に係るカチオン系水性ポリウレタン、ポリビニルアルコール等の上記例示の水系樹脂をバインダーとして塗工するこ

とで得られる。

【0037】上記のオーバーコート層は、本発明に係るカチオン系水性ポリウレタン、ポリビニルアルコール類、水性ウレタン樹脂、エチレン性不飽和結合を有するモノマーを重合してなる重合体樹脂等からなるものであり、これらは1種又は2種以上混合して用いてもよく、インクジェット記録紙に、光沢、紙送り特性、表面損傷防止特性等を与える必要がある場合に設けられる。特にエチレン性不飽和結合を有するモノマー（以下、エチレン性モノマーという）を重合してなる重合体組成物が好適に使用され、このような重合体としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等のアルキル基炭素数が1~18個のアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のアルキル基炭素数が1~18個のメタクリル酸エステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、エチレン、ブタジエン、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性モノマーを重合して得られる重合体が挙げられる。2種以上のエチレン性モノマーを併用した共重合体であってもよく、これら重合体あるいは共重合体の置換誘導体でもよい。さらにオーバーコート層には、上記例示の無機顔料を含んでいてもよい。

【0038】本発明のインクジェット記録紙におけるインク受理層、プライマー層、オーバーコート層は、通常1~30 g/m<sup>2</sup>となる塗工量で形成される。

【0039】また、本発明のインクジェット記録紙には、基材としての紙を抄紙する際に必要に応じて用いられる添加剤である紙力増強剤、歩留助剤、湿潤紙力増強剤、染料等を併用して用いることもできる。

【0040】本発明のインクジェット記録紙用塗工材料及びインクジェット記録紙には、耐候性を改善するために、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤を添加しても良い。

【0041】上記紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフェニル)

-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2, 4-ジ第三アミルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類；エチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類；2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシ-5-メチルフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン等のトリアリールトリアジン類が挙げられる。

【0042】上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジプロモエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル〕-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル〕-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノウンデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノウンデカン等のヒンダードアミン化合物が



挙げられ、これらのヒンダードアミン化合物の中でも、  
2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステア  
レート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペ  
リジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-  
4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-  
テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス  
(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジ  
ル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラ  
メチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレ  
ート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-  
4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、ビス  
(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)・  
ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカル  
ボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチ  
ル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2,  
3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1,  
2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2  
-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキ  
シベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチ  
ル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ  
ノール/コハク酸ジエチル重縮合物等のエステル結合を有  
する化合物は、ウレタン樹脂との相溶性に優れるので好  
ましい。

#### 【0043】

【実施例】以下、製造例、比較製造例、実施例及び比較  
例によって本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発  
明は、以下の製造例、比較製造例、実施例及び比較例に  
より何ら制限されるものではない。

【0044】〔製造例〕下記の表1～2に記載の配合に  
より、以下の手順で実施例用カチオン系水性ポリウレタ  
ンNo. 1～No. 17を得た。

【0045】(手順) 反応フラスコにトリイソシアネー

トとポリエチレングリコールモノメチルエーテルを等モ  
ル量仕込み、窒素気流下、90℃で2時間反応させてノ  
ニオン性ジイソシアネート化合物を得た。これにポリエ  
ーテル、ジイソシアネート、N-メチルジエタノールア  
ミンを加えて窒素気流下、N-メチルピロリドン溶媒  
中、90℃で2時間反応させて得られたプレポリマー溶  
液をN-メチルジエタノールアミンと同モルの酢酸で中  
和した。この溶液を固形分30質量%となるように55  
0ppmの消泡剤(フッ素系界面活性剤)水溶液に滴下  
して、カチオン系水性ポリウレタンを製造した。

【0046】以下の表中の略号については、次の通りで  
ある。

(ジイソシアネート) HDI ; ヘキサメチレンジイソシ  
アネート、HMDI ; ジシクロヘキシルメタンジイソシ  
アネート、CHDI ; 1, 4-シクロヘキシレンジイソ  
シアネート、IPDI ; イソホロンジイソシアネート

(アルキレングリコールモノアルキルエーテル) MPE  
G ; エチレングリコールモノメチルエーテル

(ポリオール) 1, 6HD ; 1, 6-ヘキサンジオー  
ル、NPG ; ネオペンチルグリコール、AA ; アジピン  
酸、IPA ; イソフタル酸、1, 6HD/AA/IP  
A ; 1, 6-ヘキサンジオールとアジピン酸 : イソフタ  
ル酸=1 : 1のポリエステルポリオール、NPG/AA  
/IPA ; ネオペンチルグリコールとアジピン酸 : イソ  
フタル酸=1 : 1のポリエステルポリオール、1, 6H  
D/AA ; 1, 6-ヘキサンジオールとアジピン酸のポ  
リエステルポリオール、NPG/AA/ ; 1, 6-ヘキ  
サンジオールとアジピン酸のポリエステルポリオール、  
PEG ; ポリエチレングリコール

【0047】

【表1】

10

20

30

カチオン系水性ポリウレタン	トリイソシアネート (モル比)	MPEG 分子量	ジイソシアネート (モル比)	ポリオール 分子量 (モル比)	N-メチルピ ピリジン のモル比	NCO/OH
No. 1	HDI イソシアネート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 2	HDI イソシアネート (2.7)	1000	CHDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 3	HDI イソシアネート (2.7)	1000	IPDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 4	HDI カボジイミド (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 5	HDI ピクレット (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 6	HDI イソシアネート (2.7)	400	HMDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 7	HDI イソシアネート (2.7)	2000	HMDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 8	HDI イソシアネート (2.7)	4000	HMDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
No. 9	HDI イソシアネート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 1750 (4.0)	5.0	1.5
No. 10	HDI イソシアネート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 1750 (1.0)	8.0	1.5
No. 11	HDI イソシアネート (1.89)	1000	HMDI (7.56)	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.05
No. 12	HDI イソシアネート (5.4)	1000	HMDI (21.6)	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	3.0

【0048】

\* \* 【表2】

カチオン系水性ポリウレタン	トリイソシアネート (モル比)	MPEG 分子量	ジイソシアネート (モル比)	ポリオール (モル比)	N-メチルピ ピリジン のモル比	NCO/OH
No. 13	HDI イソシアネート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 1000 (2.0)	7.0	1.5
No. 14	HDI イソシアネート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1,6HD/AA/IPA 2000 (2.0)	7.0	1.5
No. 15	HDI イソシアネート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	NPG/AA/IPA 1500 (2.0)	7.0	1.5
No. 16	HDI イソシアネート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	NPG/AA 1500 (2.0)	7.0	1.5
No. 17	HDI イソシアネート (2.7)	1000	HMDI (10.8)	1,6HD/AA 1500 (2.0)	7.0	1.5

【0049】【比較製造例】下記の表3に記載の配合により、以下の手順で比較例用カチオン系水性ポリウレタン比較1～比較6を得た。尚、比較1～2は、製造例か

らノニオン性親水基を除いたものに相当し、比較3～6は、ノニオン性親水基に相当するポリエーテルポリオールを用いたものである。

【0050】（手順）ジイソシアネート、ポリオール、  
N-メチルジエタノールアミンを窒素気流下、N-メチ  
ルピロリドン溶媒中、90℃で2時間反応させて得られ  
たプレポリマー溶液をN-メチルジエタノールアミンと  
同モルの酢酸で中和した。この溶液を固形分30質量%\*

\*となるように550ppmの消泡剤（フッ素系界面活性  
剤）水溶液に滴下して、比較1～6のカチオン系水性ポ  
リウレタンを製造した。

【0051】

【表3】

カチオン性水 性ポリウレタン	ジイソシアネート (モル比)	ポリオール 分子量 (モル比)	ポリオール (モル比)	N-メチルジエ タノールアミン のモル比	NCO/OH
比較1	HMDI (13.5)	—	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	1.5
比較2	HMDI (13.5)	—	1,6HD/AA/IPA 1750 (2.0)	7.0	3.0
比較3	HMDI (13.5)	PEG 2000 (2.0)	—	7.0	1.5
比較4	HMDI (13.5)	PEG 2000 (1.0)	1,6HD/AA/IPA 1750 (1.0)	7.0	1.5
比較5	HMDI (13.5)	PEG 2000 (0.67)	1,6HD/AA/IPA 1750 (1.33)	7.0	1.5
比較6	HMDI (13.5)	PEG 4000 (0.67)	1,6HD/AA/IPA 1750 (1.33)	7.0	1.5

【0052】〔実施例1〕上記で得られたのカチオン系  
水性ポリウレタンの中から表4に記載のもの100質量  
部に、ポリビニルアルコール100質量部、非晶性シリ  
カ（水澤化学工業社製Mizukasil P-78  
D）30質量部を加えた後、水で希釈して固形分10質  
量%に調整して、乾燥質量で10g/m<sup>2</sup>になるよう普  
通紙に塗工して試験用紙を作成し、以下の評価を行っ  
た。結果を表4に示す。

【0053】（評価1）塗工性は、塗工する際の塗工性  
を低粘度で容易に均一な塗工ができたものを○、粘度が  
高く塗工面にムラが生じたものを△、粘度が高く極端に  
塗工しにくいものを×とした。

【0054】（評価2）塗工できた試験用紙についてイ  
ンクジェットプリンター（エプソン（株）製MACHJ  
ET MJ-700V2C）を用いて、シアン、マゼン※

※タ、イエローの3色を各々3mm幅の縞模様に印刷し、  
インキの印刷性を目視で評価した。印刷性は、印字直後  
に指で触れても全く汚れないものを◎、印字直後に指で  
触れると僅かに汚れるが、殆ど乾燥しているものを○、  
印字直後に指で触れると汚れ、印刷面が乾燥するまで数  
分間は他の印刷物と重ねられないので実用性は低いもの  
を△、インクの乾燥不良により、印字中にインクが流れ  
て実用に耐えないものを×とした。また、耐水性は、印  
刷された試験用紙にスポイトで水滴を1滴印字部と非印  
字部の境界に滴下して印刷の滲みを目視で評価した。滲  
みのないものを◎、滲みの僅かなものを○、滲むけれど  
縞模様が識別できるものを△、縞模様が識別できなくな  
ったものを×とした。

【0055】

【表4】

	カチオン性水 性ポリウレタン	評価（1） 塗工性	評価（2）	
			印刷性	耐水性
実施例 1-1	No. 1	○	◎	◎
実施例 1-2	No. 6	○	○	○
実施例 1-3	No. 7	○	◎	○
実施例 1-4	No. 8	○	○	○
実施例 1-5	No. 9	○	○	○
実施例 1-6	No. 10	○	○	○
実施例 1-7	No. 11	○	◎	○
実施例 1-8	No. 12	○	○	○
比較例 1-1	比較1	○	×	×
比較例 1-1	比較2	○	×	×

【0056】〔実施例2〕上記で得られたのカチオン系  
水性ポリウレタンの中から表5に記載のもの100質量

部にポリビニルアルコール50質量部、ステアリン酸カ  
ルシウム2質量部及び非晶性シリカ（水澤化学工業社製

Mizukasil P-78D) 100質量部を加え、水で希釈して固形分7質量%に調整し、乾燥質量で $5\text{ g/m}^2$ になるように、塗工紙にキャストした。

【0057】基材に用いた塗工紙は、普通紙に非晶性シリカ（水澤化学工業社製Mizukasil P-78D) 90質量部、軽質炭酸カルシウム10質量部、ポリビニルアルコール20質量部、カチオン性樹脂（モーリ\*

\*ン化学工業（株）製：アクテックスFC-1) 10質量部、ポリリン酸ナトリウム0.5質量部を添加した下塗り用塗工液を $10\text{ g/m}^2$ になるように塗工した。

【0058】得られた試験用紙を実施例1と同様にして評価した。結果を表5に示す。

【0059】

【表5】

	好む水性インク	評価(1) 塗工性	評価(2)	
			印刷性	耐水性
実施例2-1	No. 1	○	◎	◎
実施例2-2	No. 13	○	○	○
実施例2-3	No. 14	○	◎	◎
実施例2-4	No. 15	○	○	○
実施例2-5	No. 16	○	○	○
実施例2-6	No. 17	○	○	○
比較例2-1	比較1	○	×	×
比較例2-2	比較3	×	△	○
比較例2-3	比較4	△	△	△
比較例2-4	比較5	○	△	○
比較例2-5	比較6	△	△	△

【0060】

※耐水性に優れたインクジェット記録紙を提供できる。

【発明の効果】本発明は、塗工性、印刷性、印刷画像の※20

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC06  
 2H086 BA01 BA15 BA34 BA37 BA41  
 4J034 AA04 AA05 BA08 CA04 CB03  
 CC05 CD01 DA01 DB01 DC02  
 DC50 DF01 DG02 DG08 HA07  
 HA08 HA15 HB08 HC03 HC12  
 HC13 HC17 HC22 HC46 HC52  
 HC54 HC61 HC64 HC65 HC67  
 HC71 JA25 LA32 QB05 RA07  
 RA09